

(19)



(10) **LT 3003 B**

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

(11) Patento numeris: **3003**

(51) Int.Cl.⁵: **C01B 33/34**

(21) Paraiškos numeris: **IP209**

(22) Paraiškos padavimo data: **1992 08 28**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1994 03 25**

(45) Patento paskelbimo data: **1994 08 25**

(31,32,33) Prioritetas: **1359/89, 1989 04 10, CH**

(72) Išradėjas: **Uwe Giltzau, DE**

(73) Patento savininkas: **LONZA AG, Gampel/Wallis, CH**

(74) Patentinis patikėtinis: **Vytautas Dovydenas, 1, Grybo 41-38, 2055 Vilnius, LT**

(54) Pavadinimas: **Miltelių pavidalo 4A tipo ceolito gavimo būdas**

(57) Referatas:

Atskiestas natrio silikato tirpalas, esant 70-80°C, tūtos pagalba smulkiai purškiamas ir įvedamas į atskiestą skaidrų šarmą, gaunamą gaminant $\text{Al}(\text{OH})_3$ Bajerio metodu. Savaimė nusėdanti nuovarovose medžiaga prie 70-80°C brandinama tol, kol susidaro smulkaus kristalingumo miltelių pavidalo 4A tipo ceolitas, kurio granulometrinės sudėties d_{50} reikšmė neviršija 3 μm . Gauti tokiu būdu ceolito milteliai iš esmės neturi grito ir nurodyto dalelių stambumo dėka tarp kitko gali pakeisti fosfatus skystose plovimo priemonėse.

Išradimas liečia labai dispersiškų kristalų pavidalo 4A tipo ceolitų miltelius su iš anksto numatyta granulometrine sudėtimi (apibūdinama d_{50} reikšme), mažesne nei 3 μm , taip pat jų gavimo būdą ir panaudojimą vietoj fosfato skystuose detergentuose bei skalavimo priemonėse arba prieduose prie keraminių glazūrų ir sukepusių masių (fritų).

VFR paraiškoje Nr.2856209, kl. C01B 33/28, 1982 m. aprašytas labai dispersiškų 4A tipo ceolitų gavimo būdas, artimiausias šiam išradimui. Norint gauti granulometrinę sudėtį, kurios d_{50} reikšmė mažesnė nei 3 μm , reagentai viešas su kitu sumaišomi ir išpurškiami panaudojant mechanines priemones, pavyzdžiui, tūtas. Tam, kad neužsiterštų tūtos, savaime susidarius nuosėdoms reaguojant natrio aliuminato tirpalui su skysto stiklo tirpalu, į abu tirpalus įvedamas kalio oksidas, kuris stabdo nusėdimą. Ši būdą geriau realizuoti dviem stadijomis, t.y. pirma abu tirpalai reaguoja, esant žemai temperatūrai, po to gautam produktui leidžiama išsikristalizuoti temperatūra pakėlus. Gaunami šiuo būdu molekuliniai sietai gali detergentuose kalci surišti kiekiu apie 160 mg/g ceolito.

Šio išradimo tikslas - pašalinti minėtų būdų trūkumus ir sukurti paprastą būdą gauti labai dispersiškų kristalinius 4A tipo ceolitus, gerai surišančius kalci. Šiame būde naudojamos tokios pigios medžiagos kaip skaidrus šarmas, atsirandantis gaunant aliuminio hidroksidus Bajerio metodu, ir skystas techninis stiklas (natrio silikatas). Siūlomą būdą gauti ceolito milteliai turi būti kristalų pavidalo, vienalyčiai fazinio būvio požiūriu ir neturėti grito. Be to, naujo būdo dėka jie turi pasižymėti tiksliai reguliuojama granulometrine sudėtimi.

Siūlomas būdas remiasi tuo, kad natrio aliuminato

tirpalas (I tirpalas) savaime reaguoja su natrio silikato tirpalu (II tirpalu) ir taip susidaro amorfinės nuosėdos, priklausomai nuo temperatūros lėtai virstančios į kristalinių miltelių pavidalo ceolitą. Brendimo procesą, t. y. produkto perėjimą iš amorfinio būvio į kristalinių, lydi būdingi persikristalizavimui reiškiniai.

Pagal siūlomą būdą, kristalizacijos procesas veikiamas, sukuriant mikroaglomeratus. Tai užtikrina gaunamo ceolito miltelių smulkų dispersiškumą. Mikroaglomeratai gaunami, deramai reguliuojant I ir II tirpalų koncentraciją, kartu purškiant nustatyto dydžio lašeliais. Šie smulkios dispersijos lašeliai, turintys nusodinamas kietas daleles, sąlygoja tai, kad susidaro vienalyčiai smulkaus dispersiškumo ceolito milteliai.

Siūlomas būdas pranašesnis todėl, kad ceolito miltelių dalelių stambumą apsprendžia nusodinimo sąlygos, ir jis galutinai nustatomas brendimo proceso metu.

Vietoj I tirpalo, turinčio Na_2O ir Al_2O_3 , galima naudoti bet kokią tirpalą, turintį ne mažiau 20 g/l Na_2O ir ne mažiau 130 g/l Al_2O_3 , o tinkamas molinis santykis $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$ sudaro 1,3-4,0, tinkamiausias - 1,40-1,56. I tirpalu dažniausiai vartoja skaidrų šarmą, susidarantį gaminant Bajerio būdu aliuminio hidroksidą. Esant būtinybei, šarmas skiedžiamas iki reikalingos koncentracijos.

II tirpalu, turinčiu Na_2O ir SiO_2 , tikslinga naudoti skiestą natrio silikato tirpalą, turintį ne mažiau 34,7 g/l Na_2O ir ne mažiau 119 g/l SiO_2 , o molinis santykis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ - 0,25-1,0. Daugiausia tai standartinis techninis skysto stiklo 1,36 kg/l tankio tirpalas, kuris skiedžiamas vandeniu.

Skiedinių serijos ruošimui tikslingiau naudoti vandens kondensatą arba dejonizuotą vandenį.

Nusodinimo reakciją tikslinga vykdyti temperatūros intervale tarp 70 ir 80° C, geriausiai prie 75° C. Svarbų šiam metodui reagentų purškimą geriau atlikti viena ar keliomis tūtomis.

5

Pagal vieną iš siūlomo būdo variantą I tirpalas intensyviai maišomas, palaikant tinkamą nusodinimui temperatūrą, o II tirpalas, faktiškai turintis tokia pat temperatūrą, 0,5 - 5 val. paduodamas per vieną ar kelias tūtas; tinkamiausias laikas -- 2-3 val. Tinka visokios tūtos, kurios, esant reikalingam skysčio debitui, įgalina purkšti skiedinį vidutiniškai apie 0,05 mm skersmens lašeliais. Čia galima naudoti tiek tūtas, skirtas tik skiediniui purkšti, tiek ir tūtas, kurios, esant reikalingam skysčio debitui, leidžia purkšti skiedinį vidutiniškai apie 0,05 mm skersmens lašeliais. Galima naudoti tūtas, purškiančias tik patį tirpalą, ir tūtas, kartu purškiančias ir pagalbinę terpę. Be to, tirpalą smulkiai purkšti galima ir panaudojant ultragarsą. Tačiau tikslingiau naudoti tūtas, vienu metu purškiančias du komponentus, t. y. tirpalą ir pagalbinę terpę -- suspaustą orą. Purškiamą skiedinį geriausiai nukreipti į idubimo, atsirandančio intensyviai maišant pradinį tirpalą, zoną.

25

Pagal kitą, pranašesnę išradimo realizavimo variantą, I tirpalas, maišomas taip, kad tekėdamas per tinkamą įtaisą, sudarytą plėvelę, į kurią per tūtą purškiamas II tirpalas.

30

Naudojant siūlomą būdą, nepridedant kalio, paprasčiau gaunama molekulinio sieto smulkios dispersijos suspensija. Kadangi išeities tirpalas intensyviai maišomas, į purškiamo tirpalo zoną nuolat paduodamas šviežias, dar pilnai nesureagavęs tirpalas. Tūtos neužteršiamos, nes naudojama tik viena tūta.

35

Tolimesnis brendimo procesas tęsiamas 3 - 20 val.

intensyviai maišant prie 70 - 80°C temperatūros, geriausiai apie 75°C. Šis procesas gali būti vykdomas pačiame reaktoriuje arba atskirame brandinimo bake.

- 5 Pagal siūlomą būdą, išradimo tikslas pagrindinai pasiekiamas griežtai prisilaikant pastovios temperatūros, t.y. reakcijos temperatūra turi svyruoti ribose, ne didesnėse kaip $\pm 2^\circ\text{C}$. Todėl šilumą, pakeliančią reakcijos temperatūrą daugiau nei 6°C , reikia nuvesti. Tai labai svarbu, nes virš 83°C labai išauga galimybė susidaryti sodalitui. Nors šis mineralas yra vienas iš pagrindinių ceolito 4A struktūrinių elementų, pats jis neturi jokios jonų mainų galios ir jam susidarant, nežiūrint į aukštą
- 10 kristalingumą, nepadidėja gebėjimas surišti kalcį.
- 15

Pasiekus reikalingą granulometrinę sudėtį, kristalų pavidalo produktas filtruojant atskiriamas nuo nuovarvų, išplaunamas ir, priklausomai nuo numatomos

20 paskirties, žinomu būdu perdirbamas. Miltelių pavidalo 4A tipo ceolitas, gautas siūlomu būdu ir atitinkantis išradimo užduotį, ypač panaudotinas skystuose detergentuose ir skalavimo priemonėse ir, esant atitinkamam preparizuotos priemonės klampumui,

25 faktiškai nelinkęs nusėsti. Nežiūrint į tai, kad skiedinio purškimui naudojamos tūtos su maža (mažiau nei 1 mm skersmens) anga, gali susidaryti stambūs lašai, jei smulkūs lašeliai susijungs. Tokie lašai turi tiek nusodinamos kietos medžiagos, kad, pradėjus

30 liestis jiems su intensyviai maišomu pradinio tirpalu, susidaro stambi amorfinė dalelė. Iš jos brendimo procese susidaro kristalai, kurie iš tikrųjų yra kelių pradinių smulkių kristalitų sąaugos. Pastarosios ir sudaro nepageidaujamą ceolito gritų dalį.

35

Pagal vieną iš siūlomo būdo variantų, šie kristalitai malami rutuliniame malūne su maišikliu. Malti galima po dozavimo arba tuoj praėjus brandinimo laikui.

Toliau siūlomu būdu gautus ceolito miltelius tikslinga įmaišyti į keramines mases, pavyzdžiui, tam, kad paveiktume glazūros ar sukepusių masių spalvą.

- 5 Toliau siūlomo būdo esmė paaiškinama pavyzdžiais.

1 pavyzdys.

- 10 Į 200 l talpos maišymo katilą pakraunama 90 l skiesto skaidraus, susidariusio naudojant Bajerio metodą, šarmo, kuriame yra 150 g/l Na_2O ir 125 g/l Al_2O_3 (I tirpalas), ir jis kaitinamas iki 75°C temperatūros. Toks pat kiekis atskiesto natrio silikato tirpalo, turinčio 34,7 g/l Na_2O ir 119,3 g/l SiO_2 (II tirpalo),
15 irgi įkaitinto iki 75°C, tūta paduodama į zoną, kur yra didžiausias greitaeigiu maišytuvu intensyviai maišomo skaidraus šarmo tekėjimo greitis (sukimosi greitis - 3000 min^{-1}). Purškimui panaudota plokščios čiurkšlės tūta (Firma Lechler, tipas 652.404.17). Dozavimo laikas
20 - 2,5 val.

- Liečiantis II tirpalui su I tirpalu savaime susidaro amorfiškas kietas kūnas, kuris, stochiometrijos požiūriu, jau atitiko pageidaujamam 4A tipo ceolitui,
25 tačiau jo kristalingumas dar buvo nepakankamas. Todėl jis buvo dar 4 val. brandinamas. Subrandinus, filtruojant nuo nuovarvų atskirtas nusėdęs produktas turėjo tik Na_2O ir SiO_2 , tačiau nuo SiO_2 jis buvo praktiškai laisvas ir po kelių plovimo stadijų
30 produktas išdžiovinamas.

- Gauta produkto granulometrinė sudėtis, nustatyta sedigrafo pagalba ir išreikšta d_{50} reikšme, lygia
2,9 μm .

- 35 Šio pavyzdžio produktas gali surišti kalcį kiekiu 167 mg CaO/g ceolito.

2 pavyzdys.

Bandymui panaudota aparatūra ir procedūra, analogiška 1 pavyzdžiui su tuo skirtumu, kad pridedama tik 90% II tirpalo, nurodyto 1 pavyzdyje. Produkto brandinimo laikas - 20 valandų.

Ir šiuo atveju nufiltruota, išplauta ir išdžiovinta medžiaga buvo kristalinis 4A tipo ceolitas, kurio d_{50} lygus $2,0 \mu\text{m}$.

Ši medžiaga gali surišti kalci kiekiu - 170 mg CaO/g ceolito.

3 pavyzdys.

Elgtasi analogiškai 1 pavyzdžiui su tuo skirtumu, kad pakrauta 140% I tirpalo kiekio, nurodyto 1 pavyzdyje, taip pat atskiesto.

Gauta kristalinė medžiaga, kurios $d_{50} = 1,5 \mu\text{m}$.

Gebėjimas surišti kalci šiame pavyzdyje - 161 mg CaO/g ceolito.

4 pavyzdys.

Elgtasi analogiškai 1 pavyzdžiui su tuo skirtumu, kad II tirpalas purkštas panaudojant dviejų komponentų tūtą (Firma Šlik, tipas 772-K-I). Šiuo atveju suspaustas iki 6 barų oras buvo pagalbine terpe, sudariusia smulkius lašelius. Po 5 valandų brandinimo gautas 4A tipo ceolitas, kurio $d_{50} = 2,9 \mu\text{m}$. Gebėjimas surišti kalci buvo 163 mg CaO/g ceolito.

5 pavyzdys (palyginamasis pavyzdys).

Elgtasi analogiškai 1 pavyzdžiui, su skirtumu, kad I ir II tirpalų temperatūra buvo 85°C. Praėjus dozavimo ir brandinimo periodams gautas kristalinis produktas, kuris be ceolito, kurio $d_{50} = 2,8 \mu\text{m}$, turėjo dar ir nepageidaujamą dalį sodalito. Medžiagos gebėjimas surišti kalci - 110 mg CaO/g ceolito.

10

15

20

25

30

35

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Miltelių pavidalo 4A tipo ceolito gavimo būdas, apimantis sąveiką purškiamo viena ar keliomis tūtomis
5 tirpalo, turinčio natrio ir aliuminio oksidus, su tirpalu, turinčiu natrio oksidą ir silicio dioksidą, hidroterminę kristalizaciją ir produkto atskyrimą, besiskiriantis tuo, kad sąveikauja esant 70-80°C, purškiant natrio silikatą, kurio molinis santykis
10 $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0,25-0,4$ ir $\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 70-100$, i intensyviai maišomas skystas šarminės atliekas, gautas gaminant aliuminio hidroksidą Bajerio metodu, kurių moliniai santykiai $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1,3-2,0$ ir $\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 20-35$, o hidrotermiškai kristalizuoja esant 70-80°C.
15
2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad purškia į maišomo tirpalo idubą.
3. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
20 tuo, kad purškia į maišomo tirpalo plėvelę.
4. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad purškia panaudojant suspaustą orą.